

УДК 544.654.2**Применение эллипсометрии для исследования адсорбции органических добавок на меди в электролитах сернокислого меднения****Н.П. Андреева,^{1*} И.А. Кузнецов,¹ В.А. Поликарчук² и Н.В. Соцкая²**

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН), Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

²ФГБОУ ВО «ВГУ» Воронежский государственный университет, 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

*E-mail: andrnin@mail.ru

Аннотация

Эллипсометрическим методом исследовано взаимное влияние различных функциональных органических добавок в сульфатном электролите меднения при совместной адсорбции на поверхности медного электрода. В работе с использованием эллипсометрического метода изучена кинетика адсорбции на меди из сульфатного раствора трехкомпонентных смесей, составленных из органических добавок (Ингибиторы) – ПЭГ-8000 и ПЭГ-115, (Выравниватель) – Янус зеленый Б (ЯЗ), (Блескообразователи) – Авангард и АФДС (бис(2-аминофенил)дисульфид), имеющего в своей структуре дисульфидную связь. Сравнивая влияние Авангарда и АФДС на адсорбцию трехкомпонентной смеси, отметили более высокое стимулирующее действие на адсорбцию добавки АФДС.

Ключевые слова: сернокислый электролит меднения, эллипсометрия, органические добавки, Янус зеленый Б, Авангард, ПЭГ-8000, ПЭГ-115, АФДС.

Поступила в редакцию 27.03.25 г.; После доработки 28.03.2025 г.; Принята к публикации 31.03.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-164-171](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-164-171)

Введение

Электрохимическое осаждение меди широко используется для получения различных функциональных покрытий. Медные покрытия, электрохимически осаждаемые из сульфатного электролита без использования органических добавок, обладают крупнозернистой структурой со средним размером кристаллитов 3–4 мкм. Такие покрытия характеризуются неравномерностью по толщине, которая обусловлена,

главным образом, неоднородностью первичного распределения тока по поверхности катода.

Для получения мелкозернистых блестящих пленок в электролит вводят специальные полифункциональные органические добавки. Эти добавки в сернокислые электролиты классифицируются в литературе и на практике как «Ингибиторы», «Выравниватели» и «Блескообразователи».

Добавки типа «Ингибитор» представляют собой высокомолекулярные полимеры. В роли этих добавок обычно применяют полимеры с длинной цепью такие, как полиэтиленгликоль (ПЭГ). Ингибитор – ПЭГ – адсорбируется на поверхности катода, образуя барьер для проникновения ионов меди к поверхности катода. Выравниватель – N-ацетилтиомочевина, N-этилтиомочевина, полиэтиленмин, Янус зеленый Б (ЯЗ) – уменьшает шероховатость поверхности, значительно снижает скорость осаждения меди на выступах, способствуя заполнению металлом микроуглублений. Действие Блескообразователя описано в [1] на примере SPS (от англ. bis-(sodium sulfopropyl)-disulfide), MPSA (от англ. 3-mercapto-1-propane sulfonic acid), MPS (от англ. 3-mercapto-1-propanesulfonic acid sodium salt). Ускоритель адсорбируется на катоде, активно действует в присутствии хлорид-ионов, является катализатором восстановления ионов меди на катоде.

Механизм действия функциональных добавок на процесс электроосаждения меди широко исследуется различными методами. Так, в [2] методом кварцевого микробаланса при изучении комплексообразования в системе «ионы меди (II) – ионы хлора – ПЭГ» показано, что хлорид-ионы способствуют поддержанию устойчивости адсорбированного слоя ПЭГ. При этом ингибирующее действие ПЭГ в электроосаждении меди сильно зависит от концентрации хлорид-ионов. В [3] установлено более сильное влияние бромид-ионов по сравнению с хлорид-ионами. Авторы [4], исследуя совместное действие ионов хлора и ПЭГ в качестве добавок к электролитам меднения, показали, что при концентрации Cl^- ниже 1 ммоль/л ингибирование процесса меднения резко прекращается.

Влияние природы органических добавок на электроосаждение меди из сульфатного электролита изучали в [5]. Были рассмотрены следующие добавки – NaCl, ПЭГ-4000 в качестве ингибитора, полиэтиленмин в качестве выравнивающего, пропансульфонат натрия (MPS) в качестве блескообразовывающего агента. Полученные экспериментальные результаты подтверждают предположенный авторами механизм действия ингибирующих, выравнивающих и блескообразующих добавок в электролите для меднения отверстий в печатных платах. Механизм действия таких функциональных добавок, как PEG и хлорид-ионы обсуждается также и в [6–11].

Ранее в [12] мы исследовали эллипсометрическим методом совместное действие хлорид-ионов и органических добавок, используемых при электроосаждении меди: «Блескообразователей» Авангард и АФДС (бис(2-аминофенил)дисульфид),

«Ингибитора» ПЭГ-115. Для применения метода эллипсометрии был предложен раствор: $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ с концентрацией CuSO_4 в растворе $C_{\text{soln}} = 0,10 \text{ г/л}$. В этом растворе при потенциале $E = 0 \text{ В}$ поверхность медного электрода стабильна. Смесь ($\text{NaCl} + \text{ПЭГ-115}$) практически не адсорбируется на электроде. Мы показали, что Авангард усиливает адсорбцию NaCl и ПЭГ-115 при их последовательном добавлении. Сравнивая влияние Авангарда и АФДС на адсорбцию смеси ($\text{NaCl} + \text{ПЭГ-115}$) отметили более стимулирующее действие на адсорбцию добавки АФДС.

В этой работе эллипсометрическим методом будет исследована кинетика адсорбции на медном электроде из сульфатного раствора трехкомпонентных смесей, составленных из органических добавок (Ингибиторы) – ПЭГ-8000 и ПЭГ-115, (Выравниватель) – Янус зеленый Б (ЯЗ), (Блескообразователи) – Авангард и АФДС (бис(2-аминофенил)дисульфид), имеющий в своей структуре дисульфидную связь.

Методика эксперимента

Исследования проводили на эллипсометре Rudolph Research 2000 в электрохимической ячейке объемом 50 мл, подключенной к потенциостату PAR model 173. Комплекс позволяет одновременно поддерживать заданный потенциал и проводить измерения параметров, характеризующих поверхность, а именно углы сдвига фаз Δ и Ψ с точностью не менее $\pm 0,05^\circ$. Тефлоновая электрохимическая ячейка имеет окно для входа падающего луча и окно для выхода отраженного луча. Источником света является лазер с длиной волны $\lambda = 640 \text{ нм}$. Электрод из меди М1 ($\text{Cu} - 99,9\%$, ГОСТ 859-2014) запрессован в тефлоновый держатель и расположен вертикально относительно дна ячейки. Площадь поверхности электрода равна $0,33 \text{ см}^2$. Перед проведением опыта электрод шлифовали на мелкозернистой наждачной бумаге Р2000–Р2500, полировали на фетре, пропитанном водной суспензией окиси алюминия и обезжиривали ацетоном. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка, расположенная параллельно поверхности рабочего медного электрода. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, расположенный в отдельном сосуде и соединенный с рабочим раствором с помощью капилляра Луггина.

В статье потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода. Углы Δ и Ψ , измеряемые в ходе эксперимента, характеризуют состояние поверхности и меняются при варьировании внешних условий (добавлении раствора, наложения потенциала и т.д.). Параметры исходной поверхности обозначены Δ_0 и Ψ_0 . Отрицательное отклонение $(\Delta - \Delta_0) < 0$ характерно для адсорбции и роста пленки, при растворении же поверхности разность, напротив, положительна $(\Delta - \Delta_0) > 0$.

Наименование и структурные формулы изученных добавок представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Наименование и структурные формы добавок

Обозначение	Наименование	Структурная формула
Авангард	Динатриевая соль дисульфида 4,4'-добензолдисульфокислоты	
АФДС	Бис(2-аминофенил)дисульфид	
ЯЗ	Янус зеленый	
ПЭГ-115	Полиэтиленгликоль-115	
ПЭГ-8000	Полиэтиленгликоль-8000	

Смеси: АФДС + ПЭГ-115 + Янус и АФДС + ПЭГ-8000 + Янус

Мы показали ранее в [12], что индивидуальные соединения ПЭГ-115 и ПЭГ-8000 не адсорбируются на меди. При добавлении же ПЭГ-8000 в раствор угол Δ растет, что можно объяснить десорбцией ПЭГ-8000. АФДС и ЯЗ адсорбируются на электроде. На Рисунке 1 приведено изменение Δ для смесей АФДС + ПЭГ-115 + Авангард и АФДС + ПЭГ-8000 + Авангард. Компоненты обеих смесей адсорбируются на электроде. Для смеси с ПЭГ-115 изменения угла Δ равны $\delta\Delta \approx -0,9^\circ$, а для смеси с ПЭГ-8000 $\delta\Delta \approx -1,4^\circ$. Увеличение молекулярной массы ингибитора ПЭГ способствует небольшому увеличению эффективности адсорбции.

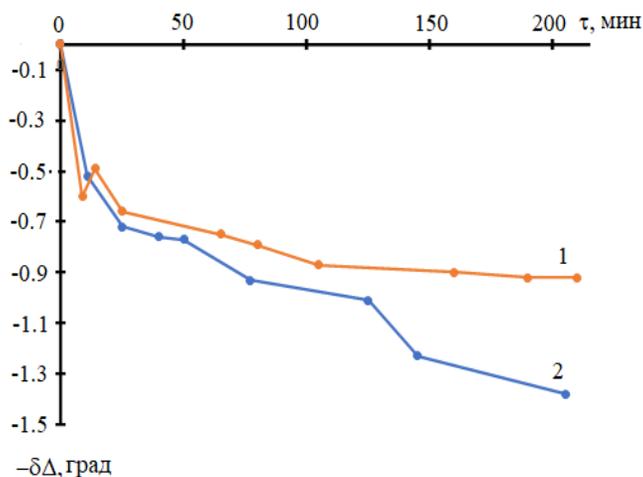


Рисунок 1. Кинетика изменения $\delta\Delta$ в растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,5 мл $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{soln}} = 0,10$ г/л) при $E = 0$ В и добавлении: смесей АФДС + ПЭГ-115 + ЯЗ (1) и АФДС + ПЭГ-8000 + ЯЗ (2). Концентрации в растворе: АФДС – 0,01 г/л, ЯЗ – 0,002 г/л), PEG-115 и PEG-8000 – 0,47 г/л.

Смеси: Авангард + ПЭГ-115 + Янус и Авангард + ПЭГ-8000 + Янус

На Рисунке 2 приведено изменение Δ для смесей Авангард + ПЭГ-115 + Янус и Авангард + ПЭГ-8000 + Янус. Замена АФДС на Авангард в этой смеси повлияло на кинетику адсорбции. Пилообразный вид кривых может указывать на процессы адсорбции-десорбции, но в итоге для смеси с ПЭГ-115 $\delta\Delta \approx -0,25^\circ$, а для смеси с ПЭГ-8000 $\delta\Delta \approx -0,50^\circ$.

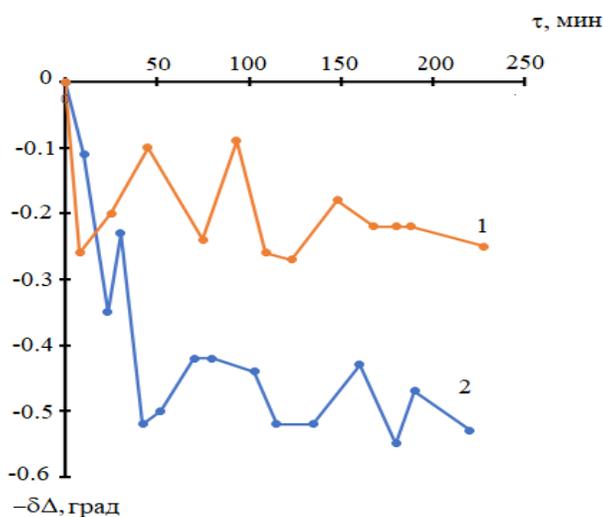


Рисунок 2. Кинетика изменения $\delta\Delta$ в растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,5 мл $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{soln}} = 0,10$ г/л) при $E = 0$ В и добавлении смесей Авангард + ПЭГ-115 + ЯЗ (1) и Авангард + ПЭГ-8000 + ЯЗ (2). Концентрации в растворе: Авангард – 0,04 г/л, ЯЗ – 0,002 г/л, PEG-115 и PEG-8000 – 0,47 г/л.

Выводы

Сравнивая влияние Авангарда и АФДС на адсорбцию трехкомпонентных смесей, отметили более стимулирующее действие на адсорбцию добавки АФДС.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Список литературы

1. M. Hasegawa, Y. Negishi and T. Nakanishi, Effects of Additives on Copper Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, no. 4, C221–C228. doi: [10.1149/1.1867672](https://doi.org/10.1149/1.1867672)
2. J.J. Kelly and A.C. Wesr, Copper Deposition in the Presence of Polyethylene Glycol I. Quartz Crystal Microbalance Study, *Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, no. 10, 3472–3476. doi: [10.1149/1.1838829](https://doi.org/10.1149/1.1838829)
3. M. Hayase, M. Taketani, T. Hatsuzawa, and K. Hayabusa, Preferential Copper Electrodeposition at Submicrometer Trenches by Consumption of Halide Ion, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, **6**, no. 6, C92–C95. doi: [10.1149/1.1568832](https://doi.org/10.1149/1.1568832)
4. K.R. Hebert, Role of Chloride Ions in Suppression of Copper Electrodeposition by Polyethylene Glycol, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, no. 5, C283–C287. doi: [10.1149/1.1878372](https://doi.org/10.1149/1.1878372)
5. V.Kh. Aleshina, N.S. Grigoryan, N.A. Asnis, A.A. Abrashov, V.A. Fadeeva and T.A. Chudnova, Effect of organic additives on copper electrodeposition in the manufacture of printed boards, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 1, 126–144. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-1-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-1-7)
6. Y.B. Zhang, L. Huang, T.N. Arunagiri, O. Ojeda, S. Flores, O. Chyan, and R.M. Wallace, Underpotential Deposition of Copper on Electrochemically Prepared Conductive Ruthenium Oxide Surface, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, **7**, no. 9, C107–C110. doi: [10.1149/1.1784051](https://doi.org/10.1149/1.1784051)
7. M.L. Walker, L.J. Richter and T.P. Moffat, In Situ Ellipsometric Study of PEG / Cl⁻ Coadsorption on Cu, Ag, and Au, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, no. 6, C403–C407. doi: [10.1149/1.1915271](https://doi.org/10.1149/1.1915271)
8. Y. Jin, M. Sun, D. Mu, X. Ren, Q. Wang, and L. Wen, Investigation of PEG adsorption on copper in Cu²⁺-free solution by SERS and AFM, *Electrochim. Acta*, 2012, **78**, 459–465. doi: [10.1016/j.electacta.2012.06.039](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.039)
9. M.L. Walker, L.J. Richter, D. Josell, and T.P. Moffatb, An In Situ Ellipsometric Study of Cl⁻ - Induced Adsorption of PEG on Ru and on Underpotential Deposited Cu on Ru and on Underpotential Deposited Cu on Ru, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, no. 4, C235–C241. doi: [10.1149/1.2170587](https://doi.org/10.1149/1.2170587)

-
10. Y.-Da Chiu, W.-P. Dow, Y.-F. Liu, Y.-L. Lee, S.-L. Yau and S.-M. Huang, Copper Underpotential Deposition on Gold in the Presence of Polyethylene Glycol and Chloride, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, **6**, 3416–3426.
 11. C. Meudre, L. Ricq, J.-Y. Hihn, V. Moutarlie, A. Monnin and O. Heintz, Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin–copper alloys from acid sulfate electrolyte, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, **252**, no. 15, 93–101. doi: [10.1016/j.surfcoat.2014.04.050](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.050)
 12. N.P. Andreeva, I.A. Kuznetsov, A.A. Chirkunov, V.A. Polikarchuk, M.S. Derkachev, O.A. Kozaderov, N.V. Sotskaya and Kh.S. Shikhaliev, Competitive adsorption of Cu^{2+} and chloride ions, polyethylene glycol and sulfur-containing organic additives on copper in sulfuric acid electrolytes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 4, 2482–2495. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-54](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-54)

Application of Ellipsometry to Study Adsorption of Organic Additives on Copper in Copper Sulfate Plating Electrolytes

N.P. Andreeva,^{1*} I.A. Kuznetsov,¹ V.A. Polikarchuk² and N.V. Sotskaya²

¹*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia*

²*Voronezh State University, 394018, Voronezh, University Square, 1*

*E-mail: andrnin@mail.ru

The mutual influence of different functional organic additives in sulfate electrolyte of copper plating during co-adsorption on the surface of copper cathode was investigated by ellipsometric method. The work studies the kinetics of adsorption on a copper electrode from a sulfate solution of three-component mixtures composed of organic additives (Inhibitors) – PEG-8000 and PEG-115, (Leveler) – Janus green B (YaZ), (Brightener) – Avangard and AFDS (bis(2-aminophenyl) disulfide), which has a disulfide bond in its structure, using the ellipsometric method. It is shown that the introduction of AFDS into the three-component mixture a more stimulating effect of APhDS addition on adsorption was observed instead of Avangard of the mixture.

Keywords: *copper plating sulfate electrolyte, ellipsometry, organic additives, Janus green B, Avangard, PEG-8000, PEG-115, APhDS.*